

**Projektabschlussbericht**  
**„Felduntersuchungen von Budgets und Konversionen organischer**  
**Partikelinhaltsstoffe in troposphärischen Wolkenprozessen (FEBUKO)“**  
**FK 07ATF01**

**Projektleitung: Prof. Dr. H. Herrmann**  
**Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig**

**Teilprojekte**

**IFT-1 Physiko-chemische Charakterisierung von Luft, Partikeln und Wolkenwasser in Wolkenexperimenten**

Projektleiter: Hartmut Herrmann, Alfred Wiedensohler

Institut für Troposphärenforschung, Permoserstrasse 15, D-4318 Leipzig

Tel.: 0341/2352446 Fax: 0341/2352325 E-mail: herrmann@tropos.de

Projektpartner: Hartmut Herrmann, Alfred Wiedensohler, Erika Brüggemann, R. Chemnitzer, Diane Galgon, Thomas Gnauk, Diana Hofmann, Andreas Maßling, Konrad Müller, D. van Pinxteren A. Plewka

**IFT-2 Phasenaufteilung von biogenen und anthropogenen organischen Aerosolkomponenten und flüchtiger organischer Substanzen in Wolken**

Projektleiter: Stephan Mertes

Institut für Troposphärenforschung, Permoserstrasse 15, D-4318 Leipzig

Tel.: 0341/2352153 Fax: 0341/2352361 E-mail: mertes@tropos.de

Projektpartner: Stephan Mertes, Erika Brüggemann, Thomas Gnauk, Konrad Müller, Antje Plewka

**BTU Anteil und Modifikation organischer und reaktiver Substanzen in der Aerosol- und Wolkenwasserphase während des Wolkendurchganges**

Projektleiter: Wolfgang Wieprecht

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Arbeitsgruppe Luftchemie

Max-Planck-Strasse 11, D-12489 Berlin

Tel.: 030/63925670 Fax: 030/63925654 E-mail: wie@btu-lc.fta-berlin.de

Projektpartner: Wolfgang Wieprecht, Karin Acker, Detlev Möller

**ZUF Aerosolpartikel und Wolkentropfen als Quelle von Peroxyradikalen und Wasserstoffperoxid – Photochemie im atmosphärischen Mehrphasensystem durch organische Chromophore**

Projektleiter: Wolfgang Jaeschke

Johann Wolfgang Goethe-Universität, Zentrum für Umweltforschung

Georg-Voigt-Strasse 14, D-60325 Frankfurt a.M.

Tel.: 069/79828147 Fax: 069/79828548

E-mail: jaeschke@zuf.uni-frankfurt.de

Projektpartner: Wolfgang Jäschke, Torsten Salkowski, Werner Haunold

**TUD Bestimmung organischer Spezies (Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) in Einzeltropfen zur Bestimmung der zugehörigen Aerosolgrößen und des Wolkenscavengings**

Projektleiter: Knut Bächmann

Technische Universität Darmstadt, Institut für Anorganische Chemie

Petersenstrasse 18, D-64287 Darmstadt

Tel.: 06131/162373 Fax: 06131/163673

E-mail: baechman@hrzpub.tu-darmstadt.de

Projektpartner: Knut Bächmann, Helge Kramberger, Birgit Svcina

## **1 Zusammenfassung**

Ein komplexer Datensatz, bestehend aus Gas-, Flüssig- und größen aufgelösten Partikel-Phasen-Komponentenkonzentrationen, meteorologischen und Wolkenphysikdaten, wurde aus Feldmessungen erhalten, um die Effekte der Wolkenprozesse auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Partikel während der Wolkenpassage zu untersuchen. Aus 14 Messperioden innerhalb 30 Wolkenereignissen wurden drei Ereignisse für eine detaillierte Analyse ausgewählt. Bei verschiedenen Ereignissen konnte ein Einfluss der Wolkenprozesse auf die chemische Partikelzusammensetzung wie z.B. auf organische Komponentengehalte, Sulfat- und Nitratkonzentrationen und auch auf die Partikelgrößenverteilung und Partikelmasse beobachtet werden. Außerdem wurde gefunden, dass der direkte Phasenübergang von polaren organischen Verbindungen aus der Gasphase sehr wichtig ist für das Verständnis der Wolkenwasserzusammensetzung. Es wurde beobachtet, dass Wolkentropfen viel mehr organische Verbindungen enthalten, als aus ihrer Henry-Löslichkeit erwartet wurde, und diese Differenz größer wurde für weniger lösliche Spezies.

Der komplexe Datensatz der FEBUKO Feldexperimente war außerordentlich wichtig für die MODMEP Modellinitialisierung und -validierung. Die SPACCIM Simulationen wurden zur Interpretation der Messungen verwendet und erlauben ein besseres Verständnis der Wolkeneffekte auf die physiko-chemischen Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols.

## **2 Ziele der Forschung**

Im Rahmen des FEBUKO-Verbundprojektes war die Aufklärung von Mehrphasenprozessen unter Aerosolbeteiligung das prioritäre Ziel, das chemische und physikalische Prozesse am Aerosol und im Wolkentropfen zum Schwerpunkt hat. Es sollte den Fragen nach der chemischen Identität der Partikeln, sowie nach deren chemischen Umwandlungen im Wolkenprozess nachgegangen werden. Neben dem Spektrum möglicher Produkte war für das Verständnis realer atmosphärenchemischer Systeme auch die Frage nach dem Ort der Umsetzung (Gasphase, Partikeloberfläche oder innerhalb wässriger Partikeln (aktivierte Aerosole und Wolkentropfen)) zu klären. Die erhaltenen Messdaten sollten als Grundlage für die Einbeziehung von über  $C_1$ - und  $C_2$ -Verbindungen hinausgehende organische Komponenten bei der Weiterentwicklung von Multiphasenmechanismen dienen und sollten schließlich Eingang in Chemie-Transport-Modelle finden (s.a. Verbundprojekt MODMEP), um die Daten der FEBUKO-Messkampagnen zu interpretieren und zu vergleichen mit den modellierten Daten eines komplexen Multiphasen-Chemie-Modells. Auf diese Weise sollte ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse erreicht werden und die angewendeten Modelle weiter verbessert werden.

## **3 Durchgeführte Untersuchungen**

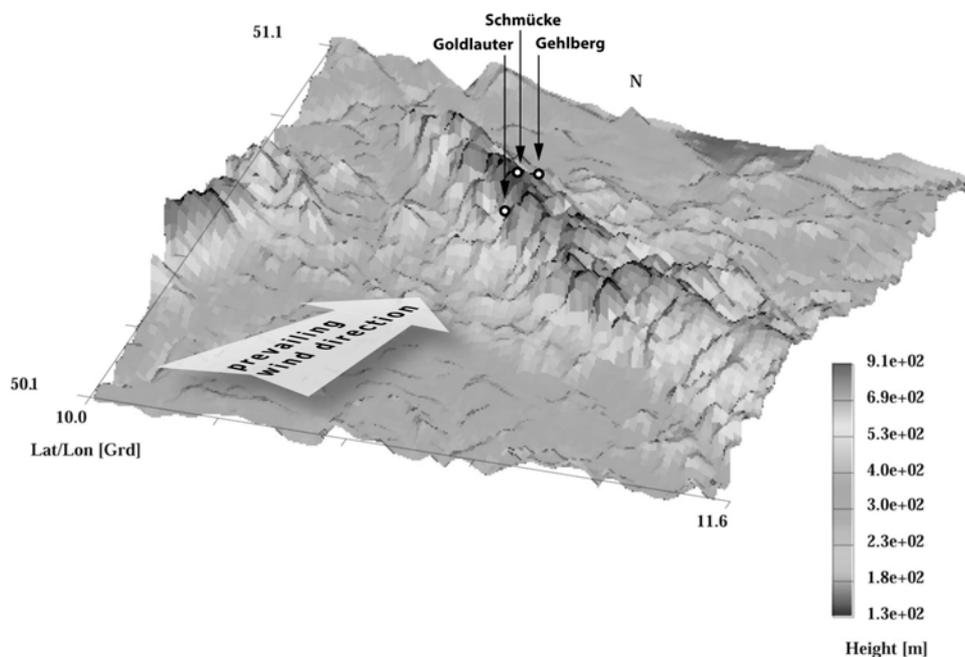
Am Standort DWD-Station Schmücke (Thüringer Wald) wurden innerhalb der Projektlaufzeit drei Feldexperimente durchgeführt.

Das erste Experiment (Tracer-Experiment, SF6) im Mai 2001 diente der Standortbestimmung, um die optimalen Strömungsverhältnisse der Luftpakete über den Berg zu bestimmen. Der Hauptwindrichtung folgend wurden die Standorte Goldlauter-Pochwerksgrund (vor der Bergstation,  $10^{\circ}45'20''E$ ,  $50^{\circ}38'25''N$ , 605 m NN), Schmücke (Bergstation,  $10^{\circ}46'15''E$ ,  $50^{\circ}39'19''N$ , 937 m NN) und Gehlberg-Pfanntal (nach der Bergstation,  $10^{\circ}47'32''E$ ,  $50^{\circ}40'21''N$ , 732 m NN) für die Durchführung der Wolkendurchgangsexperimente bestimmt (siehe Abbildung 1).

Die zwei Hauptmesskampagnen wurden jeweils im Herbst (24.09. – 08.11.2001 und 16.09.-01.11.2002) durchgeführt. In Tabelle 1 ist eine Zusammenfassung der Parameter und der dafür verantwortlichen teilnehmenden Gruppen dargestellt. An den Talstationen Goldlauter

und Gehlberg wurden identische Sammeltechniken für Spurengase, Partikel-Anzahlgrößenverteilungen (Differential Mobility Particle Sizing (DMPS) – Systeme), Partikeln (5-stufiger BERNER-Impaktor, High-volume Andersen Filtersammler, Denuder-Streamjet-Technik) und meteorologische Parameter eingesetzt. An der Bergstation Schmücke wurde ein 20 m hoher Turm für die Wolkenwasser-Sammler aufgebaut. Verschiedene aktive Wolkenwasser-Sammler (bulk und größen aufgelöst- zweistufig) kamen zum Einsatz (siehe Wieprecht et al., 2005, im Anhang). Im Dachgeschoss des DWD-Stationsgebäudes (in Südwest-Richtung) wurden zwei Counter-flow Virtual Impaktoren (CVI) zur Tropfensammlung und ein Droplet-segregating Inertial Impactor (INT) zur Sammlung von interstitiellen Aerosolpartikeln eingesetzt. Die Anzahlgrößenverteilung der interstitiellen Partikeln und der Tropfenresiduen wurden mittels 2 (DMPS) – Systemen bestimmt. Meteorologische Daten und Spurengasmessungen an der Bergstation wurden von den Mitarbeitern des DWD bzw. UBA durchgeführt.

Für die ausführliche Beschreibung der eingesetzten Messtechnik und gemessenen Parameter siehe Tab. 3-5 in Herrmann et al. (2005a im Anhang) und der meteorologischen Bedingungen siehe Tilgner et al. (2005a, im Anhang).



**Abb. 1:** Untersuchungsgebiet – Thüringer Wald

### *Spurenkomponenten in der Gasphase*

Tracerexperimente mit SF<sub>6</sub> wurden zur Bestimmung des verbundenen Luftstromes von Goldlauter (vor der Bergstation) über die Schmücke (Bergstation) nach Gehlberg (nach der Bergstation) durchgeführt. Standard-Spurengase (O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und CO) wurden an allen drei Stationen gemessen, um zusätzliche Informationen zum verbundenen Luftstrom über die Bergstation zu erhalten (O<sub>3</sub>, CO). Die anorganischen Komponenten NO<sub>x</sub>, andere reaktive Stickstoffverbindungen NO<sub>y</sub>, HONO und Salpetersäure sowie Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) wurden vor der Bergstation gemessen, um Informationen über den Zustand der ankommenden Luftmasse (Alterung, Kontamination, Oxidationskapazität) zu erhalten. Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Carbonylverbindungen und organische Säuren wurden jeweils an den Talstationen bestimmt.

### *Physikalische Charakterisierung von Aerosol und Wolken*

Die Anzahlgrößenverteilungen der Partikeln im Bereich  $D_p = 3-900$  nm wurde an allen drei Messstationen, die Hygroskopizität der Partikeln an der Talstation Goldlauter gemessen. Änderungen in der Partikelgrößenverteilung zwischen den Talstationen ist ein Hinweis auf mögliche Wolkenprozesse. Hygroskopizitätsmessungen liefern Partikelwachstumsfaktoren, die zur Abschätzung des Partikelwassergehaltes benötigt werden, um eine Massenschließung durchführen zu können (für Details siehe Lehmann et al., 2005, im Anhang). An der Bergstation wurden zusätzlich mittels optischer Messungen der Flüssigwassergehalt der Wolke (LWC) und die Verteilung der Wolkentropfen bestimmt. Die Wolkenbasishöhe wurde von der Talstation Goldlauter aus gemessen. Sowohl der LWC als auch die Wolkenbasishöhe sind wichtige Parameter zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse (für Details siehe Wieprecht et al., 2005, im Anhang).

### *Partikelsammlung und -analyse*

Partikeln wurden größen aufgelöst mit BERNER Impaktoren und auf Filtern in den Größen  $PM_1$ ,  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  gemessen, um Vergleiche der Messergebnisse durchführen zu können und genügend Material für die chemischen Analysen, besonders für organische Verbindungen, zur Verfügung zu haben. Zusätzlich wurde die Denuder-Steamjet-Technik an der Talstation Goldlauter angewendet, um Sammelartefakte quantifizieren zu können.

Die chemischen Analysen der Partikelproben wurden durchgeführt von den Filterproben, den Proben der Denuder-Steamjet-Kombination und den größen aufgelösten Proben des 5-stufigen BERNER-Impaktors. Analysiert wurden die ionischen Hauptkomponenten (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium), die Summenparameter OC/EC (OC – organischer Kohlenstoff, EC – elementarer Kohlenstoff) sowie organische Einzelspezies. Eine größen aufgelöste Massenschließung konnte durchgeführt werden (für Details siehe Gnauk et al., 2005 und Müller et al., 2005, im Anhang).

### *Wolkenwasser*

Wolkenwasser wurde mit verschiedenen Wolkenwassersammlern gesammelt und die Komponenten wie bei den Partikeln analysiert (siehe Brüggemann et al., 2005 und van Pinxteren et al., 2005, im Anhang). Zusätzlich wurden Wasserstoffperoxid (siehe Valverde-Canossa et al., 2005, im Anhang), Carbonylverbindungen (siehe van Pinxteren et al., 2005, im Anhang) und wasserlöslicher organischer Kohlenstoff (WSOC), auch als totaler organischer Kohlenstoff (TOC) bezeichnet, als Summe von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) und partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) bestimmt (siehe Brüggemann et al., 2005, im Anhang) bestimmt.

### *Qualitätskontrolle*

Die Qualitätssicherung und -kontrolle während der Messkampagnen wurde mit großer Sorgfalt durchgeführt. Die von UBA, BTU und IfT verwendeten Analysatoren der Standardspurengase wurden in einem von der BTU durchgeführten Test vor jeder Messkampagne verglichen. Die BTU – Gasanalysatoren wurden gegen ein mobiles Kalibrationssystem (welches mit einem US NIST Standard kalibriert wurde) am IFU Institut Garmisch-Partenkirchen kalibriert. Der Vergleich der Instrumente wurde mit einer fünf-Punkt-Kalibration im Bereich von  $0-100 \text{ nmol mol}^{-1}$  (ppb) für  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$ , gefolgt von Umgebungsluftmessungen über 24 h, durchgeführt. Kalibrationsgase konnten während der Messkampagne mit einem Environics S 100 Kalibrator bereitgestellt werden, der auch einen Ozongenerator einschloss. Null-Luft wurde mittels eines Ecophysics Pure Air Generator erzeugt, der auch für die täglichen Kalibrationen verwendet wurde.

Die Partikelzähler wurden auf verschiedene Weise kalibriert. Die DMPS-Systeme, die entweder direkt verwendet wurden oder in Verbindung mit den CVI- und INT-Systemen,

wurden gegeneinander vor jeder Messkampagne kalibriert. Die Effizienz der CPCs wurde während einer WMO-Vergleichskampagne bestimmt, die am IfT nach der zweiten Messkampagne stattfand. Die Sammeleffizienz der Partikelsammler, die zur chemischen Charakterisierung der Partikeln verwendet werden (BERNER Impaktoren und Filtersammler), wurde während eines internationalen Sammlervergleiches an der Forschungsstation des IfT in Melpitz (INTERCOMP2000: ten Brink et al., 2004; Müller et al., 2004) bestimmt. Die Sammeleffizienz der Wolkenwassersammler wurde erhalten durch den Vergleich der gesammelten Wokenwasservolumina mit denen, die mit dem Gerber PVM 100 Messgerät erhalten wurden.

Die Masse der gesammelten Partikel wurde bestimmt mit Hochleistungs-Mikrowaagen (Mettler-Toledo UMT-2, Mettler-Toledo AT 261), die zweimal jährlich kalibriert werden. Die Aluminiumfolien wurden vor dem Gebrauch bei 350 °C und die Quarzfilter bei 105 °C für mindestens 2 h bzw. 24 h ausgeheizt, um Blindwerte zu minimieren. Vor der ersten und Endwägung wurden sie bei 50 % und 22 °C mindestens 24 h konditioniert. Die von den verschiedenen Partikelsammlern erhaltene Masse wurde miteinander verglichen. Außerdem wurden die größen aufgelösten Massen vom BERNER Impaktor mit der Partikelmasse, die aus den Anzahlgrößenverteilungen berechnet wurden, verglichen (siehe Gnauk, et al., 2005, im Anhang).

Die analytischen Bestimmungsmethoden zur chemischen Analyse der Partikeln unterlagen auch einer internen Qualitätssicherung, die sowohl Lagerung und Transport der gefrorenen Proben bei -18 °C als auch Blanks und Standardabweichungen umfassen. Seit 1992 nehmen die analytischen Labors der BTU und des IfT erfolgreich an den internationalen Ringversuchen der WMO für die anorganischen Hauptkomponenten teil. Die Methode zur Bestimmung von OC/EC wurde überprüft bei der Teilnahme am internationalen Ringversuch (Round Robin Test 'Carbon Shoot Out') der TU Wien. Außerdem wurden gewonnene Proben geteilt und von verschiedenen teilnehmenden Gruppen analysiert und verglichen (anorganische Komponenten: BTU und IfT, organische Komponenten: TUD und IfT).

#### *Messbedingungen*

Folgende meteorologische Bedingungen für die Messungen wurden festgelegt: Windrichtung – 210-250°, Windgeschwindigkeit – 5-12 ms<sup>-1</sup>, LWC > 0,1 gm<sup>-3</sup> einer Wolke an der Bergstation sowie wolkenfreie Bedingungen an den Talstationen und kein Niederschlag. Eine ausführliche Beschreibung des orographischen Terrains und der Flussbedingungen sind in Heinold et al. (2005, im Anhang) gegeben. Diese Bedingungen wurden erfüllt an 17 Tagen im Herbst 2001 und an 13 Tagen im Herbst 2002. Bei einigen Ereignissen wurden mehrere kurze kombiniert, so dass 9 Proben in 2001 und fünf Proben in 2002 erhalten werden konnten.

## **4 Ergebnisse**

#### *Auswahl der geeigneten Messereignisse*

Vor und während der ersten Messkampagne wurden Tracer-Experimente (SF<sub>6</sub>) durchgeführt, um die Trajektorie der Luftströmung zwischen den drei Messstellen zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Experimente halfen, die Grenzwerte für das verwendete Dispersionsmodell zu definieren, um die Strömung der Luft über den Bergrücken zu beschreiben. Die Tracer-Experimente und das Dispersionsmodell sind in Heinold et al. (2005, im Anhang) dargestellt. Meteorologische Bedingungen wurden bewertet durch synoptische Analysen, basierend auf Satellitenaufzeichnungen, zwei Radiosonden-Aufstiegen pro Tag von Meiningen (etwa 30 km entfernt von der Bergstation) und lokalen meteorologischen Beobachtungen durch den DWD an der Schmücke. Aus der meteorologischen Situations- und den Luftströmungscharakteristiken, die in Tilgner et al. (2005a, im Anhang) und Heinold et al.